Ueber

DIE RELATIVE CONSTITUTION

des

EUGENOLS.

Inaugural-Diſsertation

zur Erlangung der Doctorwürde in der Naturwissenschaft

der naturwiſsenſchaftlichen Facultät in Tübingen

vorgelegt von

Max Wassermann

aus

San Francisco (Californien).

MÜNCHEN.

Druck von E. Mühlthaler.

1875.

Ueber

DIE RELATIVE CONSTITUTION

des

EUGENOLS.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doctorwürde in der Naturwissenschaft

der naturwissenschaftlichen Facultät in Tübingen

vorgelegt von

Max Wassermann

aus

San Francisco (Californien).

MÜNCHEN.

Druck von E. Mühlthaler.

1875.

Die nachstehende Unterſuchung wurde im chemiſchen Laboratorium der königlichen polytechniſchen Schule zu München auf Veranlaſſung des Herrn Profeſſor Dr. ERLENMEYER ausgeführt und erlaube ich mir demſelben für die werthvollen Rathſchläge, die er mir hierbei zu Theil werden liefs, an dieſer Stelle meinen beſten Dank auszuſprechen.

Der Verfaſser.

Ueber die relative Conſtitution des Eugenols.

Seitdem LIEBIG [1]) die Elementarzuſammenſetzung des ſauerſtoffhaltigen Beſtandtheils des Nelkenöls der ſogenannten Nelkenſäure oder Eugenſäure auf Grund der von ETTLING [2]) und von BOECKMANN [3]) ausgeführten Analyſen feſtgeſtellt hatte, iſt dieſe Verbindung von verſchiedenen Chemikern in Unterſuchung gezogen worden, um ihre Natur zu erforſchen und ihr eine Stelle im Syſtem anzuweiſen. Die von Liebig für die Eugenſäure angenommene Formel $C_{10} H_{12} O_2$, welche von allen ſpäteren Unterſuchern als richtig erkannt wurde, weiſt zwei Atome Sauerſtoff in der Eugenſäure nach und man konnte deſshalb vermuthen, daſs ſie das Radical COOH der Carbonſäuren enthalte. Aus den Unterſuchungen von CAHOURS [4]) geht jedoch hervor, daſs die Eugenſäure nur in dem Sinne den Namen einer Säure verdient, wie z. B. die Carbolſäure oder Phenylſäure. Auch die Verſuche von SCHEUCH [5]), nach welchen ſich die Eugenſäure gegen Kohlenſäureanhydrid und Natrium dem Phenol ganz analog verhält, indem ſie eine wirkliche Carbonſäure von der Zuſammenſetzung $C_{11} H_{12} O_4$, die Eugetinſäure liefert, ſprechen dafür, daſs ein Sauerſtoffatom in der Form von Hydroxyl in der Eugenſäure enthalten iſt, und daſs ſie zu den Phenolen gezählt werden muſs. Es war nur noch zu ermitteln, in welcher Weiſe das zweite Sauerſtoffatom gebunden iſt.

---

[1]) Handbuch der organischen Chemie (1843) 937.
[2]) Liebig's Annalen 9, 68.
[3]) Liebig's Annalen 27, 155.
[4]) Comptes rendus 46, 220.
[5]) Liebig's Annalen 125, 14.

Bei Vergleichung der empiriſchen Formel der Eugenſäure mit derjenigen der Salicyligſäure, kann man auf den Gedanken kommen, daſs beide Körper einer homologen Reihe angehören,

$$\underset{\text{Salicyligſäure}}{C_7 H_6 O_2} + 3\,CH_2 = \underset{\text{Eugenſäure}}{C_{10} H_{12} O_2}$$

und daſs demnach das Radical der Aldehyde COH, den Träger des zweiten Sauerſtoffatomes in der Eugenſäure ausmache. Indem CAHOURS [1]) die Eugenſäure mit der Salicyligſäure, welche er Salicylol genannt hatte, vergleicht, ertheilt er ihr den Namen Eugenol. Wenn eine ſolche Beziehung wirklich exiſtirte, ſo muſste das Eugenol wie das Salicylol durch Oxydation in eine wahre Säure übergeführt werden können, welcher die Zuſammenſetzung $C_{10} H_{12} O_3$ zukäme. Dies iſt aber nicht der Fall.

Da nun auch nach den Unterſuchungen von CAHOURS [2]) einerſeits und von BRÜNING [3]) andererſeits nicht daran zu denken war, daſs das Eugenol zu den Diphenolen gehört, ſo legte ſich ERLENMEYER [4]) im Jahre 1865 die Frage vor, ob es nicht zu der Klaſse von Verbindungen gezählt werden könne, in welche HUGO MUELLER [5]) kurz vorher das Reichenbach'ſche Kreoſot, auf Grund des Verhaltens von Jodwaſſerſtoff zu demſelben eingereiht hatte. Wenn das der Fall, wenn das Eugenol gleichzeitig Phenol und Aniſol war, ſo muſste es beim Behandeln mit Jodwaſſerſtoff Methyljodür liefern. Wie ERLENMEYER [6]) früher mitgetheilt, hat das Experiment dieſe Vorausſetzung beſtätigt. Es war nun kein Zweifel mehr, daſs Eugenol und Reichenbach'ſches Kreoſot analoge Verbindungen ſeien:

---

[1]) Liebig's Annalen 108, 320.
[2]) Liebig's Annalen 108, 320.
[3]) Liebig's Annalen 104, 202.
[4]) Zeitschrift für Chemie 1866, 476.
[5]) Zeitschrift für Chemie 1864, 703.
[6]) Zeitschrift für Chemie 1866, 430.

OH	OH
$C_7 H_6 OCH_3$	$C_9 H_8 OCH_3$
R's. Kreofot	Eugenol

Aus dieſen Formeln ſieht man aber ſofort, daſs das Eugenol nicht homolog mit dem Kreoſot iſt, ſondern zwei Atome Waſſerſtoff weniger enthält als das Homologe

$$\begin{matrix} OH \\ C_9 H_{10} OCH_3 \end{matrix}$$

Man hätte nun denken können, daſs das Eugenol zu einem Tetraacetylen $C_8 H_8$ in derſelben Beziehung ſtehe, wie das Kreoſot zu dem Triacetylen oder Benzol:

CH_3	CH_3
| OH	| OH
$C_6 H_3 OCH_3$	$C_8 H_5 OCH_3$
Kreofot	Eugenol

Wiewohl Erlenmeyer nach ſeinen in Liebigs Annalen 137, 342 gegebenen Auseinanderſetzungen über die aromatiſchen Verbindungen, die Exiſtenz eines Tetraacetylens als möglich annehmen muſste, so hielt er es doch für wahrſcheinlicher, daſs der Kohlenwaſſerſtoff $C_8 H_8$, zu welchem das Eugenol in analoger Beziehung ſtehe, wie das Kreoſot zum Benzol, das ſchon bekannte Styrol ſei, von dem er nachgewieſen hatte, daſs es nicht Tetraacetylen iſt, ſondern Vinylbenzol.

Bei weiterer Unterſuchung des Eugenols in Erlenmeyers Laboratorium zu Heidelberg ſtellte ſich nun auch heraus, daſs es in der That ein Abkömmling des Styrols reſpektive Benzols ſei. Die Bildung von Protocatechuſäure beim Schmelzen des Eugenolkaliums mit Kalihydrat, welche auch von HLASIWETZ und GRABOWSKI[1]) beobachtet worden iſt, weiſt unzweideutig auf die Abſtammung des Eugenols von dem Benzol hin.

---

[1]) Liebig's Annalen 139, 95.

Nachdem HLASIWETZ und GRABOWSKI [1]) die Anſicht ausgeſprochen hatten, die Eugenſäure ſtehe zu der von HLASIWETZ und BARTH [2]) entdeckten Ferulſäure in derſelben Beziehung wie die Eſſigſäure zur Oxalſäure:

$C_2 H_4 O_2$	$C_2 H_2 O_4$
Eſſigſäure	Oxalſäure
$C_{10} H_{12} O_2$	$C_{10} H_{10} O_4$
Eugenſäure	Ferulaſäure

fand ſich Erlenmeyer veranlaſst, ſeine Anſchauungen über die Conſtitution des Eugenols und der Ferulaſäure in der Zeitſchrift für Chemie 1866 S. 476 ausführlich darzulegen, indem er die Beziehungen der genannten Körper zu einander in folgenden Formeln ausdrückte:

		OH	OH
$C_6 H_5$	$C_6 H_5$	$C_6 H_3 OCH_3$	$C_6 H_3 OCH_3$
|	|	|	|
C H	C H	C H	C H
||	||	||	||
C H	C H	C H	C H
|	|	|	|
$C H_3$	COOH	$C H_3$	C O O H
Methylſtyrol	Zimmtſäure	Eugenol	Ferulaſäure

Später haben GRAEBE und BORGMANN [3]) eine weitere Stütze für die Anſchauung Erlenmeyers bezüglich der Conſtitution des Eugenols in dem Verhalten des von ihnen dargeſtellten Methyleugenols gegen chromſaures Kali und Eiseſſig gefunden. Sie erhielten Dimethoxybenzoëſäure und drücken hiernach das Eugenol durch folgende Formel aus:

$$C_6 H_3 \begin{cases} O H \\ O C H_3 \\ C_3 H_5 \end{cases}$$

Da nur dieſe Formel, welche wie man ſieht keine Rechenſchaft über die Conſtitution des Radikals $C_3 H_5$ giebt, in die Lehrbücher aufgenommen worden iſt, ſo ſcheint

---

[1]) Liebig's Annalen 139, 96.
[2]) Liebig's Annalen 138, 64.
[3]) Liebig's Annalen 158, 284.

die Anſchauung von Erlenmeyer über die Conſtitution dieſes Radicals nicht adoptirt worden zu ſein.

Weil nun ohnedieſs die Stellung der drei in dem Eugenol enthaltenen Seitenketten noch ſicherer beſtimmt werden muſste, als dies durch den Nachweis der Bildung von Protocatechuſäure beim *Schmelzen mit Kalihydrat* geſchehen, ſo hat mich Herr Prof. Erlenmeyer veranlaſst, noch weitere Unterſuchungen zur Feſtſtellung der Conſtitution des Eugenols vorzunehmen, deren Reſultate ich im Nachfolgenden mitzutheilen mir erlaube.

I. Reindarſtellung des Eugenols.

Das Eugenol, welches ich zur Unterſuchung verwendete, war aus Nelkenöl gewonnen, das ich durch Deſtillation von gepulverten Gewürznelken mit Waſſerdampf ſelbſt dargeſtellt hatte. Die erzielte Ausbeute war ziemlich hoch, ich erhielt aus je zehn Pfund Nelken, ein Pfund ätheriſches Oel. Zur Gewinnung des Eugenols aus demſelben wurden zunächſt 60 Grammes davon, mit einer Löſung von 20 Grammes Kalihydrat in 200 Grammes Waſſer behandelt. Weitaus die gröſste Menge des Oels löſte ſich auf. Die ungelöſte ölige Schicht, deren Gewicht 5,18 Grammes (8,6 % des Nelkenöls) betrug, wurde von der kaliſchen Löſung durch ein mit Waſſer befeuchtetes Filter getrennt. Sie veränderte ſich in keiner Weiſe bei wiederholter Behandlung mit Kalihydrat, und war gewiſs nichts anderes als der zuerſt von Ettling beobachtete Kohlenwaſſerſtoff, mit deſſen Unterſuchung ich mich nicht weiter beſchäftigte.

Die klare kaliſche Löſung wurde nun ſo lange mit roher Salzſäure verſetzt, bis alle beim erſten Zuſatz der Säure entſtandenen Knollen verflüſſigt waren, und die ſaure Reaction der wäſſerigen Flüſſigkeit nach dem Umrühren nicht mehr verſchwand. Das abgeſchiedene rohe Eugenol wurde durch Filtration von der überſtehenden Flüſſigkeit getrennt, und ſo lange mit Waſſer gewaſchen,

bis die Waſchflüſſigkeit nicht mehr auf Chlor reagirte. Ein Theil dieſes Rohproduktes, wurde zur Prüfung auf Salicylſäure wieder mit Kalilauge aufgenommen und in die erhaltene Löſung ſo lange Kohlenſäure eingeleitet, bis dieſe nicht mehr abſorbirt wurde. Es ließ ſich aber in dem von dem ausgeſchiedenen Eugenol getrennten wäſſerigen Filtrat in keiner Weiſe Salicylſäure auffinden. Man konnte deſshalb die von dem Kohlenwaſſerſtoff getrennte Eugenolkaliumlöſung der ganzen Menge des von mir dargeſtellten Oels, ſtatt mit Kohlenſäure, wie es ERLENMEYER vorſchreibt, mit Salzſäure zerſetzen. Das mit Flieſspapier möglichſt von Waſſer befreite Eugenol, wurde nun nach dem Vorſchlag von SCHEUCH [1]), direkt der Deſtillation unterworfen, indem die zuerſt übergehenden, noch feuchten Antheile beſeitigt wurden.

Das ſo gewonnene Eugenol bildet eine farbloſe, ſtark lichtbrechende Flüſſigkeit, welche nicht vollſtändig ohne Zerſetzung deſtillirt werden kann; es bleibt ſtets eine geringe Menge Harz, das wahrſcheinlich der Hauptſache nach ein Polymeriſationsproduct iſt, als Rückſtand. In Gefäſsen, die Luft enthalten, aufbewahrt, färbt es ſich ſehr raſch dunkel. Iſt das Gefäſs jedoch mit Kohlenſäure gefüllt, ſo zeigt ſich erſt nach ſehr langer Zeit eine ſchwach gelbliche Färbung. Es riecht angenehm aromatiſch, an Nelken erinnernd, und beſitzt einen ſcharfen brennenden Geſchmack.

Den Siedepunkt des Eugenols fand ich unter 723,5 m. m. Druck bei 246° C, bei Normal-Druck (mit BUNTES [2]) Apparat beſtimmt) bei 247,5° C. (DUMAS [3]) giebt den Siedepunkt bei 154° C, — vielleicht 254° C? — ETTLING [4]) bei 243° C, STENHOUSE [5]) bei 242° C, WILLIAMS [6]) bei

---

[1]) Liebig's Annalen 125, 17.
[2]) Liebig's Annalen 168, 139.
[3]) Liebig's Annalen 27, 153.
[4]) Liebig's Annalen 9, 69.
[5]) Liebig's Annalen 95, 106.
[6]) Liebig's Annalen 107, 240.

257° C, BRÜNING [1]) bei 248° C.) Das ſpecifiſche Gewicht fand ich bei 0° gleich 1,0779, bei 18,5° C gleich 1,0630. (STENHOUSE [2]) giebt 1,076 an, WILLIAMS [3]) bei 14°, 1,0684). In Alkohl, Aether, ſowie in Eiseſſig iſt es löslich, in Waſſer, dem es ſeinen Geruch mittheilt, löſt es ſich nur ſehr wenig auf. Auf Pflanzenfarben reagirt es nicht. (Vergl. Martius Ann. Chem. und Pharm. 4. 264). Seine alkoholiſche Löſung färbt Eiſenchloridlöſung blau. Es reducirt eine kaliſche Kupferlöſung ſelbſt beim Kochen nicht, ſeine alkoholiſche Löſung zu einer Löſung von Silbernitrat in möglichſt wenig Ammoniak hinzugefügt, bewirkt beim Stehen Reduction von Silber und man erhält ſo auch ohne Zuſatz von Caſſiaöl, die von DRAYTON [4]) und Anderen beſchriebenen Silberſpiegel.

Die Analyſe des bei 247,5° deſtillirten Eugenols lieferte Reſultate, welche die Formel $C_{10} H_{12} O_2$ beſtätigen.

1) 0,1526 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten 0,4090 CO_2 und 0,1125 H_2O.

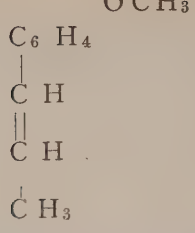
2) 0,1215 Grm. lieferten 0,3265 CO_2 und 0,0881 H_2O.

Berechnet für		Gefunden	
$C_{10} H_{12} O_2$		1.	2.
C	73,17	73,09	73,28
H	7,31	8,19	8,06

II. Verſuche zur Ermittlung der Conſtitution des Radikals $C_3 H_5$ in dem Eugenol.

Nach früheren Auseinanderſetzungen von ERLENMEYER, Zeitſchrift für Chem. 1866 S. 472, läſst ſich kaum noch daran zweifeln, daſs die Conſtitution des Anethols durch die Formel

[1]) Liebig's Annalen 104, 203.
[2]) Liebig's Annalen 95, 106.
[3]) Liebig's Annalen 107, 240.
[4]) Berzelius Jahresbericht 25, 188.



auszudrücken ist. Vergleicht man mit dieser Formel die oben für das Eugenol angenommene, so sieht man sofort die Analogie. Das Eugenol erscheint hiernach als Anethol, in dessen Hauptkette noch ein Wasserstoffatom durch Hydroxyl substituirt ist. Erinnert man sich nun, dass das Anethol nach den Versuchen von PERSOZ, Liebigs Annalen 44. 311, durch chromsaures Kali und Schwefelsäure, in Essigsäure und Anisäure, respective nach Versuchen, die im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurden, zunächst in Aethylaldehyd und Anisaldehyd, gespalten wird, so durfte man — vorausgesetzt, dass die oben angedeutete Analogie zwischen Eugenol und Anethol in der That besteht — als möglich annehmen, dass sich das Eugenol in analoger Weise, in Essigsäure und Methoxyhydroxybenzoësäure (Methylprotocatechusäure) respective in die, diesen Säuren vorausgehenden Aldehyde werde spalten lassen.

Oxydation des Eugenols.

Wenn man eine grösere Menge Eugenol mit chromsäuregemisch bei gewöhnlicher Temperatur zusammenbringt, so tritt alsbald unter starkem Aufschäumen, eine der heftigsten Reaktionen ein, indem bedeutende Mengen von Kohlendioxyd entwickelt werden, und der Geruch der Essigsäure sich zu erkennen giebt. Zugleich entstehen harzartig flockige Ausscheidungen, welche aber beim Erwärmen nach und nach vollständig verschwinden. Die Oxydationsflüssigkeit enthält dann von kohlenstoffhaltigen Verbindungen, wie weiter unten nachgewiesen wird, nur Essigsäure. Es scheint sich hiernach das Eugenol, beim Behandeln mit Chromsäuregemisch nach folgender Gleichung zu zersetzen $C_{10}H_{12}O_2 + O_{20} = C_2H_4O_2 + (CO_2)_8 + (H_2O)_4$.

Es wurde nun verſucht, die bei der vollſtändigen Oxydation entſtehenden kohlenſtoffhaltigen Producte, Kohlenſäure und Eſſigſäure quantitativ zu beſtimmen.

0,2015 Grm. Eugenol brachte ich mit ſoviel doppelt chromſaurem Kali und Schwefelſäure, als die in obiger Gleichung dargeſtellte Reaction verlangt, zuſammen und erhitzte am aufſteigenden Kühler ſo lange, bis die Flüſsigkeit vollkommen klar geworden war. Die Gaſe gingen durch mehrere, mit dem Ende des langen Kühlrohrs verbundene Trockenapparate und dann durch zwei gewogene Liebig'ſche Kaliapparate. Nachdem die Kalilauge zurückgeſtiegen war, wurde trockne, kohlenſäurefreie Luft durch den Apparat geſaugt.

0,2015 Grm. Eugenol gaben ſo 0,4321 CO_2 entſprechend 54,48% C. Die obige Gleichung verlangt 54,53% C.

Um feſtzuſtellen, daſs die neben Kohlenſäure gebildete Säure nur Eſſigſäure war, wurde eine andere Portion Eugenol wie oben oxydirt, und das ſaure Deſtillat, nach dem Sättigen mit Natriumcarbonat zur Trockne abgedampft. Aus dem Rückſtand wurde durch Deſtillation mit Schwefelſäure die Säure, welche den Geruch reiner Eſſigſäure beſaſs, wieder abgeſchieden, mit kohlenſaurem Silber gekocht, und das Filtrat zur Trockne verdampft. Eine Silberbeſtimmung im erhaltenen Salz ergab folgendes Reſultat: 0,2561 Grm. Salz hinterlieſsen 0,1655 Silber entſprechend 64,62%. Eſſigſaures Silber verlangt 64,67%.

Die erhaltene Säure iſt alſo reine Eſſigſäure.

Um dieſelbe wenigſtens annähernd quantitativ zu beſtimmen, wurde eine neue Menge von 4,1544 Grm. Eugenol am aufſteigenden Kühler mit einem Gemiſch von 60 Grm. Kaliumbichromat, 85 Grm. Schwefelſäure und 120 Grm. Waſſer gekocht, bis keine Einwirkung mehr ſtattfand. Dann wurde abdeſtillirt, zu dem Rückſtand mehrmals Waſſer zugegeben und von Neuem deſtillirt, bis das Deſtillat nur mehr ſehr ſchwach ſauer reagirte. Das genannte Product wurde mit Baryumcarbonat gekocht, und

die abfiltrirte Löfung zur Trockne eingedampft. Der Rückftand wurde nach dem Glühen als Baryumcarbonat gewogen, und daraus die Eſſigſäure berechnet.

4,1544 Grm. Eugenol lieferten 2,0109 Ba CO_3 entſprechend 2,6029 Ba $(C_2 H_3 O_2)_2$ oder 1,2249 $C_2 H_4 O_2$.

Nach obiger Gleichung hätte man erhalten müſsen 2,4951 Ba CO_3 entſprechend 3,2298 Ba $(C_2 H_3 O_2)_2$ oder 1,5199 $C_2 H_4 O_2$.

Aus dieſen Reſultaten, die kaum genauer zu erwarten waren, geht hervor, daſs das Eugenol mit Chromſäuregemiſch vollſtändig zu Kohlenſäure, Eſſigſäure und Waſſer oxydirt wird. Es iſt hiernach zwar unzweifelhaft, daſs in dem Radikal $C_3 H_5$, Methyl enthalten iſt, und daſs deſshalb die Annahme des Radikals Allyl

$$- CH_2 - CH = CH_2$$

verworfen werden muſs. Da aber die Benzolgruppe vollſtändig zerſtört wird, ſo war es immer noch denkbar, wenn auch nicht wahrſcheinlich, daſs das Methyl in folgender Weiſe mit $C_2 H_2$ zu $C_3 H_5$ verbunden iſt:

$$CH_3 - \overset{|}{C} = CH_2$$

Nach den Verſuchen von GRAEBE und BORGMANN[1]) läſst ſich der Benzolkern bei der Oxydation conſerviren, wenn man den Waſſerſtoff des Hydroxyls in dem Eugenol durch ein Alkoholradikal erſetzt, und man durfte erwarten, daſs ſich, wenn man ſtatt Eiseſſig, welchen die genannten Chemiker anwendeten, verdünnte Schwefelſäure mit dem ſauren chromſauren Kali zur Wirkung bringe, die Bildung von Eſſigſäure neben der entſprechenden aromatiſchen Carbonſäure conſtatiren laſſe. Der Verſuch hat dieſe Erwartung beſtätigt. Bei der Oxydation von Aethyleugenol oder Eugenäthyl, bildete ſich Aethmethoxybenzoëſäure und neben dieſer, wie bei der Oxydation des Eugenols, Eſſigſäure. Es iſt hiernach wohl kaum eine andere Annahme

[1]) Liebig's Annalen 158, 282.

zuläſſig, als daſs das Radikal $C_3 H_5$ im Eugenol Methylvenyl iſt.

Aethyleugenol oder Eugenaethyl.

CAHOURS [1]) hat dieſe Verbindung zuerſt dargeſtellt, indem er Eugenolkalium in zugeſchmolzenen Röhren mit Aethylbromür erhitzte. Da ſich auf dieſe Weiſe nur ſehr geringe Mengen auf einmal gewinnen lieſsen, wurde verſucht, in offenen Gefäſsen zu arbeiten.

Eugenolkalium wurde am aufſteigenden Eiskühler, auf dem Waſſerbad erhitzt, indem man langſam Aethylbromür zutropfen lieſs. Man nimmt am Beſten auf 50 Theile Eugenol, 17 Theile Kalihydrat in 40 Theilen Waſſer gelöſt, und fügt 33 Theile Aethylbromür hinzu. Nachdem alles Aethylbromür eingefloſsen war, wurde unter öfterem Schütteln ſo lange erhitzt, bis man den Geruch desſelben nicht mehr erkennen konnte. Die nach dem Verdünnen mit Waſſer auf der Oberfläche des Waſſers abgeſchiedene Schicht wurde in einem Scheidetrichter getrennt, mit kaltem Waſſer bis zur vollſtändigen Entfernung des Bromkaliums gewaſchen, und dann mit Kalihydrat von unverändertem Eugenol befreit. Hierauf wurde der Aether von Neuem mit Waſſer gewaſchen, mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt, um ihn von dem Aethylbromür zu reinigen. Trotz der groſsen Differenz in den Siedepunkten der beiden Flüſſigkeiten erhält man erſt nach vier- bis fünfmaligem Fractioniren ein reines Product. Die Ausbeute war aber faſt die theoretiſche.

Auf dieſe Weiſe dargeſtellt, bildet das Aethyleugenol eine farbloſe, ſich am Licht etwas gelb färbende ſtark lichtbrechende Flüſſigkeit, welche angenehm aromatiſch, entfernt an Nelken erinnernd, riecht. Ihr ſpezifiſches Gewicht fand ich bei 0^0 gleich 1,0260 und bei $18{,}5^0$C gleich 1,0117. Der Siedepunkt des Aethyleugenols liegt bei 252^0C unter

---

[1]) Comptes rendus 46, 220 (vergl. Graebe & Borgmann Ann. Chem. & Pharm. 158, 284).

713 mm. Druck, bei 254° C unter 760 mm. Druck. In Alkohol, Aether und Eſſigſäure iſt es leicht löslich, in heiſsem Waſſer löſt es ſich ſpärlich, noch weniger in kaltem, und läſst Pflanzenfarben unverändert. In alkoholiſcher Löſung wirkt es auf eine ammoniakaliſche Silbernitratlöſung reducirend. Die Analyſe ergab folgende Reſultate.

1) 0,1155 Gr. Aethyleugenol lieferten 0,3188 CO_2 und 0,0962 H_2O.

2) 0,3894 Gr. lieferten 1,0734 CO_2 und 0,2962 H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{16}O_2$	Gefunden 1.	2.
C	75,00	75,27	75,16
H	8,33	8,68	8,44.

Polymerisirtes Aethyleugenol.

Beim Fractioniren des Aethyleugenols machte ich die Beobachtung, daſs gegen Ende der Deſtillation, wenn das Thermometer über 258° C geſtiegen war, eine gewiſſe Menge eines bräunlichen, harzartigen, dickflüſſigen Rückſtands hinterblieb, der nach dem Erkalten feſt wurde, und ſich nach einiger Zeit von Kryſtallen durchſetzt zeigte. Dieſe konnten durch Waſchen mit Aether, in welchem ſie kaum löslich ſind von dem anhängenden Harz befreit werden. Eine Portion ganz reines, von Aethylbromür freies Aethyleugenol, gab ebenfalls bei der Deſtillation einen Rückſtand, aus welchem dieſer Körper auskryſtalliſirte. Man erhält ihn überhaupt immer, wenn man Aethyleugenol deſtillirt. Beim Erhitzen des Aethyleugenols in zugeſchmolzenem Rohr auf 255° C und nachheriges ſtarkes Abkühlen, wobei ſonſt die Kryſtallbildung raſcher ſtattfindet, konnte dieſer Körper nicht gewonnen werden.

Die mit Aether gewaſchenen Kryſtalle wurden durch Umkryſtalliſiren aus heiſsem Alkohol gereinigt. Beim Abkühlen der Löſung ſcheiden ſich Blättchen aus, welche bei 125° C ſchmelzen und in höherer Temperatur ſublimiren. Die Analyſe der Kryſtalle lieferte dieſelben Reſultate, wie die des Aethyleugenols. Man muſs ſie deſshalb als ein Polymeres dieſes Aethers anſehen.

1) 0,1056 Gr. der Kryſtalle lieferten 0,2866 CO_2 und 0,0824 H_2O.

2) 0,1900 Gr. lieferten 0,5235 CO_2 und 0,1491 H_2O.

	Berechnet für $C_{12}\ H_{16}\ O_2$	Gefunden 1.	2.
C	75,00	74,01	75,14
H	8,33	8,61	8,68

Oxydation des Aethyleugenols.

Ein Theil Aethyleugenol wurde mit zwei Theilen doppelt chromſaurem Kali, drei Theilen Schwefelſäure und 8,5 Theilen Waſſer der Oxydation unterworfen. Nach der Reduction der Chromſäure wurden die flüchtigen Producte abdeſtillirt. Im Deſtillat befand ſich neben unverändertem Eugenaethylaether nur Eſſigſäure. Nachdem der erſtere durch ein feuchtes Filter getrennt worden war, wurde die wäſſerige Flüssigkeit mit kohlenſaurem Natron neutraliſirt und zur Trockne verdampft. Der Rückſtand wurde mit Schwefelſäure deſtillirt, das Deſtillat mit Silbercarbonat gekocht, und in dem aus dem Filtrat erhaltenen Silberſalz das Silber beſtimmt.

0,0705 Grm. des erhaltenen Salzes hinterlieſsen 0,0455 Silber entſprechend 64,54% Silber.

Die Flüſſigkeit, welche nach dem Abdeſtilliren der Eſſigſäure zurückblieb, wurde mit Waſſer verdünnt, mit Aether ausgeſchüttelt, die aetheriſche Löſung mit Natriumcarbonat ausgezogen und dieſer Auszug mit Schwefelſäure gefällt. Es ſchieden ſich Flocken aus, welche durch Umkryſtalliſiren gereinigt, bei 190° C. ſchmelzende Kryſtalle lieferten. Da dieſelben in allen Eigenſchaften mit der unten zu beſchreibenden Aethmethoxybenzoëſäure übereinſtimmten, ſo habe ich eine Analyſe derſelben für überflüſſig gehalten. Man ſieht leicht, daſs die Oxydation des Aethyleugenols nach folgender Gleichung von Statten ging:

$$C_{12}\ H_{16}\ O_2 + O_4 = C_{10}\ H_{12}\ O_4 + C_2\ H_4\ O_2.$$

d. h. ein CH des Radikals Methylvinyl iſt mit dem Benzolkern verbunden geblieben, und in Carboxyl verwandelt worden

(Aethmethoxybenzoëſäure), während der Reſt jenes Radikals, das Aethyliden, ganz ſo wie bei dem Anethol Eſſigſäure geliefert hat.

III. Versuche zur Ortsbestimmung der Seitenketten im Eugenol.

Obgleich von verſchiedenen Seiten nachgewieſen war, daſs das Eugenol beim Schmelzen mit Kalihydrat Protocatechuſäure liefert, ſo durfte nach den, ganz beſonders in neuerer Zeit bei Kaliſchmelzungen gemachten Erfahrungen doch nicht ohne weiteres angenommen werden, daſs in dem Eugenol die kohlenſtoffhaltige und die beiden ſauerſtoffhaltigen Seitenketten dieſelbe Lage zu einander haben, wie das Carboxyl und die beiden Hydroxyle in der Protocatechuſäure. Jedenfalls war es gerathen, die Darſtellung einer Dihydroxybenzoëſäure aus dem Eugenol nach einer Methode zu verſuchen, bei welcher die bei Kaliſchmelzungen vorkommenden ſog. Verſchiebungen der Seitenketten nicht zu befürchten ſind. Zu dem Ende wurde aus dem Eugenol zunächſt Aethyleugenol dargeſtellt, dieſes durch Oxydation in Aethmethoxybenzoëſäure übergeführt, und aus dieſer durch Behandeln mit Jodwaſſerſtoff die Dihydroxybenzoëſäure zu bilden verſucht. Die hierzu erforderliche Aethmethoxybenzoëſäure habe ich nach der Methode von GRAEBE und BORGMANN [1]) dargeſtellt.

Aethmethoxybenzoësäure.

Eine Löſung von einem Theil Eugenaethylaether in fünf Theilen Eiseſſig wurde mit zwei Theilen Kaliumbichromat am aufſteigenden Kühler ſieben Tage lang auf dem Waſſerbade erhitzt. Die grüne Flüſſigkeit wurde mit Waſſer verdünnt und filtrirt, denn es hatte ſich eine ziemlich groſse

---

[1]) Liebig's Annalen 158, 282.

Menge eines grünen Niederſchlages gebildet. Das Filtrat wurde zu wiederholten Malen mit Aether ausgeſchüttelt, und der aetheriſche Auszug mit kohlenſaurem Ammoniak ausgezogen. Der erhaltene grüne Niederſchlag wurde nach dem Auswaſchen mit Waſſer mit Kalilauge ausgekocht, und die filtrirte kaliſche Löſung ebenſo wie der kohlenſaure Ammoniakauszug mit verdünnter Schwefelſäure überſättigt. Es ſchied ſich ein dunkelgelber voluminöſer flockiger Niederſchlag ab. Auf einem Filter geſammelt, wurde derſelbe mit kaltem Waſſer ausgewaſchen, in ſiedendem Waſſer gelöſt, mit Thierkohle entfärbt, und die farbloſe Löſung erkalten gelaſſen.

Man erhält ſo weiſse, nadelförmige Kryſtalle, die der Anisſäure ſehr ähnlich ſind, ſich in Aether, Alkohol, Alkalien und Alkalicarbonaten leicht, in heiſsem Waſſer ſchwer, in kaltem Waſſer faſt gar nicht auflösen. Sie schmelzen bei 190° C. zu einer klaren Flüſſigkeit, die bei 185° C. wieder erſtarrt. Bei vorſichtigem Erhitzen zwiſchen zwei Uhrgläſern läſst ſich die Säure unzerſetzt sublimiren. Die Analyſe derſelben lieferte Zahlen, aus welchen ſich die Formel $C_{12}\ H_{10}\ O_4$ berechnet.

1) 0,2191 Grm. lieferten 0,4907 CO_2 und 0,1295 H_2O.
2) 0,1931 Grm. lieferten 0,4367 CO_2 und 0,1153 H_2O.

Berechnet für $C_{10}\ H_{12}\ O_4$		Gefunden 1)	2)
C	61,22	61,08	61,67
H	6,12	6,57	6,62

Die erhaltenen Kryſtalle können hiernach wohl nichts anderes ſein, als Aethmethoxybenzoësäure.

$$C_6H_3\begin{matrix}OCH_3\\OC_2H_5\\COOH\end{matrix}$$

Aethmethoxybenzoësäure und Jodwasserstoff.

In einer zugeschmolzenen Röhre wurde Aethmethoxybenzoëſäure mit einem Ueberſchuſs von 39% Jodwaſſerſtoffſäure

zwei Tage lang bei 120° bis 130° erhitzt. Es hatte ſich ein ſchweres Oel abgeſchieden, deſſen Menge ſich bei längerem Erhitzen nicht vergröſserte. Die Spitze der Röhre wurde beim Erhitzen in der Flamme nicht aufgeblaſen, es war alſo kein Druck vorhanden. Der Röhreninhalt wurde auf dem Waſſerbade der Deſtillation unterworfen. Das übergehende ſchwere Oel beſaſs den Geruch von Aethyl- und Methyljodür, und betrug nahezu ſo viel, als nach der folgenden Gleichung zu erwarten war:

$$C_6H_3\begin{matrix}OCH_3\\COOH\end{matrix}OC_2H_5 + 2HJ = C_6H_3\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}OH + C_2H_5J + CH_3J.$$

Der Rückſtand im Deſtillationsgefäſs wurde mit Waſſer verdünnt, mit Aether ausgeſchüttelt, die aetheriſche Löſung verdunſtet, der Rückſtand in Waſſer gelöſt, die Löſung mit Bleieſſig gefällt. Der erhaltene Niederſchlag wurde nach dem Auswaſchen mit Waſſer durch Schwefelwaſſerſtoff zerſetzt und das Filtrat vom Schwefelblei mit Aether ausgeſchüttelt. Die nach dem Verdunſten des Aethers zurückbleibende, kryſtalliniſche Maſſe wurde durch Umkryſtalliſiren gereinigt. Der Schmelzpunkt des ſo erhaltenen Produktes lag bei 198° C. (uncorrigirt), der Schmelzpunkt der Protocatechuſäure wird bei 199° C. angegeben. Wenn man nun noch berückſichtigt, daſs der Bleieſſigniederſchlag meiner Subſtanz in Eſſigſäure löslich iſt, und daſs die Löſung der kryſtalliſirten Säure, die von TIEMANN und HAARMANN[1]) für die Protocatechuſäure beobachtete charakteriſtiſche Farbenreaction zeigt, ſo kann man kaum an der Identität der aus Aethmethoxybenzoëſäure entſtandenen Säure mit der Protocatechuſäure zweifeln. Um jedoch ganz ſicher zu ſein, wurde der Verſuch wiederholt.

Ein gleiches Gemiſch von Aethmethoxybenzoëſäure und Jodwaſſerſtoff wurde, wie vorher in zugeſchmolzenen Röhren längere Zeit auf 130° bis 135° erhitzt, einmal trat jedoch

---

[1]) Berichte der deutſchen chem. Geſellschaft 7, 618.

eine Erhöhung der Temperatur auf 200° ein. Als man keine Vermehrung der Jodüre mehr beobachten konnte, wurde die Röhre geöffnet; es gab ſich ein ſtarker Druck zu erkennen, das entweichende Gas erwies ſich als Kohlenſäure. Darnach war alſo vorauszuſetzen, daſs ein gröſserer Theil der Protocatechuſäure in Brenzcatechin und Kohlendioxyd zerfallen war. Deſshalb wurde der von den Jodüren befreite Röhreninhalt mit Natriumcarbonat neutraliſirt und das Brenzcatechin mit Aether ausgeſchüttelt. Andererſeits wurde die rückſtändige wäſſerige Löſung mit verdünnter Schwefelſäure angeſäuert und die Protocatechuſäure daraus mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunſten des Aethers blieb nur eine ſehr geringe Menge zurück. Dagegen hinterliess der Auszug der neutralen Flüſſigkeit beim Verdunſten des Aethers einen ziemlich bedeutenden Rückstand. Dieser wurde in Waſſer gelöſt, mit Bleieſſig gefällt, der ausgewaſchene Niederſchlag mit Schwefelwaſſerſtoff zersetzt und das Filtrat vom Schwefelblei mit Aether ausgezogen. Nach dem Verjagen des Aethers blieb eine braune Kryſtallmaſſe, die bei der Sublimation durch Filtrirpapier in vollkommen farbloſen Kryſtallen erhalten wurde. Die Analyſe derſelben lieferte folgende Reſultate:

1) 0,2045 Grm, gaben 0,4864 CO_2 und 0,1043 H_2O

Berechnet für	Gefunden
$C_6H_6O_2$	I
C 65,45	64,87
H 5,45	5,67

Die Kryſtalle halten alſo die Zusammensetzung des Brenzcatechins. Zieht man nun noch in Betracht, daſs ſie auch den Schmelzpunkt 102 beſaſsen, welchen FITTIG und REMSEN[1]) und neuerdings TIEMANN[2]) als Schmelzpunkt des Brenzcatechins angeben, ferner, daſs die Löſung der Kryſtalle Eiſenchlorid grün färbte und Ammoniak diese Färbung in eine violette Trübung verwandelte, zuletzt, daſs die Löſung

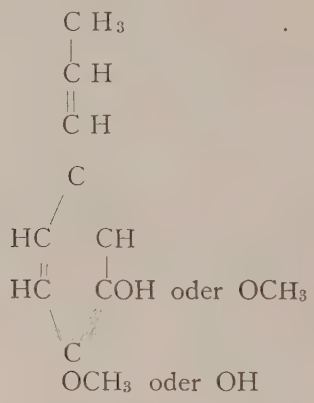
---

[1]) Liebig's Annalen 159, 143.

[2]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 8, 510.

Silbernitrat in der Kälte reducirte und durch Kaliumbichromat ſchwarz wurde, ſo muſs man die erhaltene Subſtanz als Brenzcatechin anerkennen und die Bildung von Protocatechuſäure aus Aethmethoxybenzoësäure durch Jodwaſſerſtoff als bewieſen betrachten.

Man darf hiernach wohl als im höchſten Grade wahrſcheinlich annehmen, daſs in dem Eugenol die Seitenketten in der 1 : 3 : 4 Stellung in die Hauptkette eingefügt ſind, ſo zwar, daſs das Radikal $C_3 H_5$ bei 1, die Radikale OH und OCH_3 bei 3 und 4 ſtehen. Welches von den beiden letzteren jedoch dem $C_3 H_5$ am nächſten geſtellt iſt, läſst ſich vorderhand nicht entſcheiden. Das Eugenol kann sonach durch folgende Conſtitutionsformel ausgedrückt werden:



IV. Verſuche zur Darſtellung von Bromadditionsproducten des Eugenols und Aethyleugenols.

Nachdem durch die beſchriebenen Verſuche die relative Conſtitution des Eugenols und Aethyleugenols der Hauptſache nach ermittelt war, durfte man wohl erwarten, daſs ſich die beiden Körper, ebenſo wie das Anethol, mit Brom vereinigen laſſen würden. CAHOURS[1]) giebt zwar an, daſs ſowohl das Eugenol, als auch das Aethyleugenol mit Brom nur

[1]) Liebig's Annalen 103, 320 und 324.

klebrige, zähe Produkte liefere, aber dennoch wurde verſucht, in derſelben Weiſe zu den Bromüren zu gelangen, wie LADENBURG[1]) das Bromür des Anethols erhalten hat.

Eugenol und Brom.

In eine mit Kältemiſchung abgekühlte Löſung von Eugenol in Aether wurde Brom ſo lange tropfenweiſe eingetragen, bis keine Einwirkung mehr ſtattfand, d. h. bis das Ziſchen, welches jeder einfallende Tropfen Brom während der Reaction verurſachte, nicht mehr zu bemerken war. Trotzdem das Brom ſehr langſam eingetragen wurde, und die Temperatur ſehr niedrig gehalten war, konnte doch die Bildung von Bromwaſſerſtoff nicht vermieden werden. Nach dem Verdunſten des Aethers blieb eine dunkelbraune dickflüſſige Maſſe zurück, die ſich weder mit Schwefligſäure, noch mit Kalilauge entfärben liess. Im Waſſer unlöslich, löſte ſie ſich in Alkohol wie in Aether, blieb aber beim Verdunſten des Löſungsmittels, oder beim Fällen daraus mit Waſſer unverändert zurück. Kryſtalliſationsverſuche, ſelbſt bei der ſtärkſten Abkühlung, blieben erfolglos. Schliefslich wurde noch eine Reinigung durch Deſtillation mit Waſſerdämpfen verſucht. Es ging dabei ein farbloſes Oel über, das ſich nach allen ſeinen Eigenſchaften als unverändertes Eugenol erwies; die rückſtändige Maſſe hatte dasſelbe Ausſehen, wie vor der Deſtillation. Obgleich nach dieſen Miſserfolgen wenig Ausſicht vorhanden war, aus dem Aethyleugenol ein faſsbares Bromür zu gewinnen, ſo wurden doch einige Verſuche vorgenommen.

Aethyleugenol und Brom.

Zunächſt wurde in einem Deſtillirapparat mittelst eines Aſpirators bromhaltige Luft durch kochendes Aethyleugenol geleitet. Es deſtillirte ein grünliches Oel über, und im Kolben blieb ein Harz zurück, das beim Behandeln

[1]) Liebig's Annalen Suppl. 8, 94.

mit Aether Kryſtalle hinterlieſs, welche aus Alkohol umkrystalliſirt werden konnten. Auch in dem mit Waſſer gewaschenen öligen Deſtillat waren Kryſtalle zu bemerken, welche nach dem Abſaugen des Oels wie die aus dem Rückſtand erhaltenen aus heiſsem Alkohol umkryſtalliſirt werden konnten. In beiden Fällen ſchieden ſich beim Erkalten der alkoholiſchen Löſung ſeideglänzende Blättchen aus, die nach dem Trocknen über Schwefelſäure bei 125° ſchmolzen und kein Brom enthielten. Die Analyſe derſelben lieferte Reſultate aus welchen ſich die Formel $C_{12} H_{16} O_2$ berechnen läſst Somit hatte ſich hier wieder das oben beſchriebene Polymeriſationsproduct des Aethyleugenols gebildet.

0,2884 Grm. lieferten 0,7938 CO_2 und 0,2164 H_2O.

Berechnet für $C_{12} H_{16} O_2$		Gefunden
C	75,00	75,06
H	8,33	8,34

Ich gab mich nun der Hoffnung hin, in dem bei der Deſtillation erhaltenen Oele eine Bromverbindung zu finden, die qualitative Prüfung lieſs es aber als bromfrei erkennen. Bei der Deſtillation mit Waſſerdampf wurde unverändertes Aethyleugenol wieder erhalten.

Als nun aber das Aethyleugenol in gleicher Weiſe behandelt wurde, wie früher das Eugenol, bildete ſich in der That ein beſtimmbares kryſtalliſirtes Bromderivat.

Zu einer ſtark abgekühlten Löſung von Aethyleugenol in Aether wurde Brom tropfenweiſe hinzugegeben. Das Brom wirkt ſehr heftig ein, man muſs es deſshalb ſehr langſam zufügen und die Temperatur der Löſung immer möglichſt niedrig erhalten. Nachdem ſoviel Brom eingetragen worden war, daſs die Flüſsigkeit auch nach längerer Zeit eine gelbe Färbung behielt, wurde die Löſung von ausgeſchiedenen Kryſtallen feſt. Dieſe wurden mit ſchwefliger Säure entfärbt, zur Entfernung der Säure mit Waſſer gewaſchen und aus heiſsem Alkohol umkryſtalliſirt. Man erhält ſo die neue Verbindung beim Erkalten der alkoholiſchen Löſung in ſchönen, ſeideglänzenden Nadeln, welche nach

dem Trocknen im Exsiccator bei 80° C. ſchmelzen und unzerſetzt ſublimirbar ſind. In Aether löſen ſie ſich leicht auf, aus der alkoholiſchen Löſung wird die Verbindung durch Waſſer als Oel gefällt, das nach und nach kryſtalliniſch erſtarrt. Bei der qualitativen Prüfung gab ſich ein ſtarker Bromgehalt zu erkennen. Die Analyſe führte zu folgenden Reſultaten:

1) 0,2602 Grm. mit Kupferoxyd und vorgelegtem metalliſchen Kupfer verbrannt lieferten 0,3236 CO_2 und 0,0907 H_2O.

2) 0,2048 Grm. lieferten 0,2526 CO_2 und 0,0683 H_2O.

3) 0,1800 Grm. mit Salpeterſäure und Silbernitrat erhitzt lieferten 0,2336 Ag Br.

4) 0,1662 Grm. lieferten 0,2147 Ag Br.

Berechnet für	Gefunden			
C_{12} H_{15} Br_3 O_2	1.	2.	3.	4.
C 33,41	33,91	33,63	—	—
H 3,48	3,86	3,71	—	—
Br 55,68	—	—	55,22	54,97

Wir haben es alſo hier mit einem Bromür zu thun, welches derart aus dem Aethyleugenol entſtanden iſt, daſs ſich zwei Atome Brom angelagert haben und ein Atom Brom an die Stelle von einem Atom Waſſerſtoff eingetreten iſt.

Nach den bisherigen Erfahrungen iſt es von vornherein am wahrſcheinlichſten, daſs die Anlagerung der zwei Brom-Atome an den beiden CH des Radikals C_3 H_5 ſtattgefunden hat, die Subſtitution dagegen kann ſich ſowohl in der Hauptkette, als in einer der drei Seitenketten vollzogen haben. Immerhin iſt die Wahrſcheinlichkeit, daſs ein Waſſerſtoffatom in dem Methyl des Methoxyls, oder ein ſolches in dem Aethyl des Aethoxyls, unter den eingehaltenen Verſuchsbedingungen durch Brom ſubſtituirt worden iſt, ſehr gering. Eher iſt zu erwarten, daſs das Brom in der Nähe der beiden angelagerten Bromatome ein Waſſerſtoffatom verdrängt hat, oder entfernter von dieſen in die Hauptkette

eingetreten ist. Um darüber in's Klare zu kommen, wurden folgende Versuche angestellt.

Zur Vereinfachung der Reaktionen schien es am zweckmäfsigsten, zunächst die addirten Bromatome wieder zu entfernen. Es wurde zu dem Ende eine alkoholische Lösung der Bromverbindung mit einem Ueberschufs von angeätztem Zink auf dem Wasserbad am aufsteigenden Kühler erhitzt. Schon nach zwei Stunden liefs sich Bromzink in der Flüssigkeit nachweisen. Nach dreitägigem Erhitzen wurde von dem übriggebliebenenen Zink abfiltrirt, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand zur Entfernung des Bromzinks mit Wasser gewaschen. Die rückständige Krystallmasse wurde von Neuem in Alkohol gelöst und mit Zink gekocht. Da sich nach längerer Zeit kein Bromzink mehr gebildet hatte, konnte die Reaktion als beendigt angesehen werden. Aus der durch Verdampfen des Alkohols concentrirten Lösung schieden sich wasserhelle, grofse rhombische Prismen aus, die sich noch bromhaltig erwiesen. In Alkohol und Aether sind sie löslich, und bei 48° C. schmelzen sie unzersetzt zu einer Flüssigkeit, die bei 38° C. wieder erstarrt; sie fluoresciren blau und rosa. Die Analyse ergab folgende Resultate:

1) 0,2170 Grm., mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt, lieferten 0,4225 CO_2 und 0,1146 H_2O.

2) 0,2802 Grm. lieferten 0,5485 CO_2 und 0,1393 H_2O.

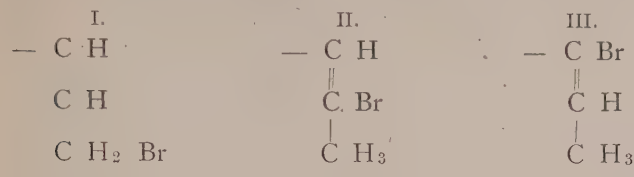
3) 0,1625 Grm., mit Salpetersäure und Silbernitrat erhitzt, lieferten 0,1106 Ag Br.

4) 0,1513 Grm. lieferten 0,1028 Ag Br.

Berechnet für	Gefunden			
$C_{12}H_{15}BrO_2$	1.	2.	3.	4.
C = 53,14	53,09	53,38	—	—
H = 5,53	5,86	5,52	—	—
Br = 29,52	—	—	28,96	28,91

Dieses Bromür, welches nach den Resultaten der Analyse nur mehr das an die Stelle von einem Atom Wasserstoff eingetretene Bromatom enthält, kann als Monobromeugenaethyläther bezeichnet werden. Wie schon oben erwähnt, ist es am Wahrscheinlichsten, dafs die Substitution

in der Seitenkette $C_3 H_5$ oder in der Hauptkette ſtattgefunden hat. Für die erſte Annahme giebt es drei mögliche Fälle, welche durch folgende Formeln ausgedrückt werden:

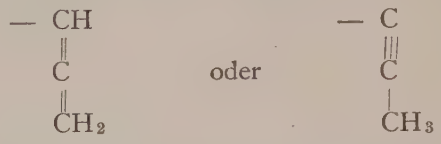


Wiewohl die Wahrſcheinlichkeit nicht ſehr groſs war, daſs ſich die in der Formel I. angegebene Subſtitution vollzogen hatte, ſo durfte doch der Verſuch nicht unterlaſſen werden, möglicher Weiſe einen dieſem Bromür entſprechenden Alkohol zu gewinnen. Deſshalb wurde zunächſt zu einer alkoholiſchen Löſung des Monobromeugenaethyläthers die berechnete Menge Silberacetat zugegeben, und das Gemenge am aufſteigenden Kühler auf dem Waſſerbade erhitzt. Es bildete ſich ein brauner Niederſchlag, und die Wände des Kolbens zeigten ſich ſehr bald mit einem Silberſpiegel überzogen. Nach mehrtägigem Erhitzen wurde abfiltrirt, der Niederſchlag mit Alkohol ausgewaſchen und mit heiſsem Waſſer ausgekocht. Das Waſſer hatte noch unzerſetztes Silberacetat aufgelöſt. Der ausgewaſchene Niederſchlag war vollſtändig in verdünnter Salpeterſäure löslich, es war alſo kein Bromſilber gebildet worden, und das zuerſt erhaltene alkoholiſche Filtrat enthielt noch viel unveränderten Monobromeugenaethyläther. Die einzige Einwirkung, welche ſtattgefunden hatte, war die Reduction eines Theils des Silberſalzes, das auf der anderen Seite entſtandene Oxydationsprodukt konnte nicht in reinem Zuſtand erhalten werden. Da ſich hiernach eine Eſterificirung mit Hülfe von Silberſalz nicht ausführen lieſs, wurde ſie noch mit eſſigſaurem Kali zu erreichen verſucht.

Eine alkoholiſche Löſung der Bromverbindung wurde einige Tage am Rückfluſskühler mit Kaliumacetat erhitzt. Da die Bildung von Bromkalium nicht beobachtet werden konnte, wurde das Gemiſch in ein Rohr eingeſchloſſen, und bei $130^0 - 140^0$ erhitzt. Aber auch bei dieſer

gesteigerten Temperatur hatte keine Umsetzung stattgefunden, denn es liefs sich aus der Lösung die ganze Menge der angewendeten Bromverbindung wieder abscheiden.

Hiernach durfte wohl als sicher angenommen werden, dafs das Brom nicht in das Methyl das $C_3 H_5$ eingetreten war. Um nun zu sehen, ob nicht die in den Formeln II und III angegebene Substitution vorliege, wurde der Monobromeugenaethyläther der Wirkung des weingeistigen Kalis ausgesetzt, um möglicherweise eine wasserstoffärmere Verbindung zu erhalten, und zwar entweder mit dem Radikal



Es fand jedoch auch hier nach mehrstündigem Erhitzen der Bromverbindung mit überschüssigem weingeistigem Kali von der Stärke 1 : 1 auf dem Wasserbad am Rückflufskühler keinerlei Einwirkung statt.

Es darf hieraus wohl geschlossen werden, dafs das Bromatom nicht in die Seitenkette $C_3 H_5$ sondern in die Hauptkette eingetreten ist. Da es aus dieser am leichtesten mit nascentem Wasserstoff zu entfernen ist, wurde der Monobromeugenaethyläther in alkoholischer Lösung mit dreiprocentigem Natriumamalgam so lange am aufsteigenden Kühler erhitzt, bis eine constante Wasserstoffentwicklung eingetreten war. Es erwiefs sich hierbei am zweckmäfsigsten, immer kleine Mengen von Amalgam zuzusetzen, und das Quecksilber vor jedem neuen Zusatz zu entfernen. Nach beendigter Reaktion wurde vom überschüfsigen Amalgam abgegossen und die Lösung zur Entfernung des Natrons mit Kohlensäure gesättigt.

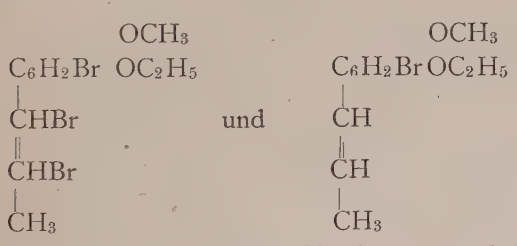
Aus dem Filtrat vom Natroncarbonat wurde der Alkohol abdestillirt, und der Rückstand zur Entfernung des Bromnatriums mit Wasser gewaschen. Das so erhaltene Oel wurde in ätherischer Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, nach Entfernung des Aethers der Destillation unterworfen. Der gröfste Theil desselben ging bei 252° C. über. Es

blieb eine gewiſſe Menge einer kryſtalliniſchen Maſſe im Rückſtand, ein Verhalten, wie ich es früher bei der Deſtillation des Eugenäthyläthers beobachtet habe. Das Deſtillat, das ſich ebenſo, wie der Rückſtand bromfrei erwies, gab bei der Analyſe Reſultate, welche der Formel des Eugenäthyls entſprechen.

0,2241 Grm. lieferten 0,6187 CO_2 und 0,1787 H_2O

	Berechnet für	Gefunden
	C_{12} H_{16} O_2	
C	= 75,00	75,29
H	= 8,33	8,85

Aus den mitgetheilten Verſuchen geht hervor, daſs die beiden, aus dem Eugenaethyläther erhaltenen Bromverbindungen durch folgende Formeln ausgedrückt werden müſſen:



Monobromeugenaethyldibromür — Monobromeugenaethyl

Die Beſtimmung der Lage des Broms zu den übrigen Seitenketten muſs weiteren Verſuchen vorbehalten bleiben.

Vanillin.

TIEMANN und HAARMANN[1]) haben aus dem Coniferin, durch Einwirkung von Emulsin und Waſſer ein Spaltungsprodukt erhalten, welches bei der Behandlung mit Oxydationsgemiſch Aethylaldehyd und Vanillin lieferte. Sie drücken die beiden Verbindungen durch folgende Formeln aus:

---

[1]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 7, 608.

OCH_3	OCH_3
$C_6 H_3 OC_2 H_5$	$C_6 H_3 OH$
CHO	CHO
Spaltungsprodukt	Vanillin

Hiernach wäre das Spaltungsprodukt der zu der Aethmethoxybenzoëfäure und das Vanillin der zur Methylprotocatechufäure führende Aldehyd. Diefe beiden Formeln als richtig angenommen, mufste es als möglich erfcheinen, die beiden Verbindungen aus dem Eugenaethyl, refp. Eugenol, durch Oxydation zu gewinnen. Wie oben angegeben, konnte durch Oxydation von Eugenol mit faurem chromfaurem Kali und Schwefelfäure kein fafsbares Benzolderivat erhalten werden.

Bei der Oxydation von Eugenaethyl mit faurem chromfaurem Kali und Schwefelfäure, im Verhältnifs von einem Thl. Aether, zwei Theilen Kaliumbichromat, drei Theilen Schwefelfäure und 8,5 Thl. Waffer, entftand eine grüne Flüffigkeit, die mit Aether ausgezogen wurde. Nach dem Verdunften des Aethers wurde der Rückftand mit Sodalöfung behandelt, um die Aethmetoxybenzoëfäure, die fich auch in ziemlicher Menge gebildet hatte, zu entfernen. Es blieb dabei eine geringe Quantität braun gefärbter Kryftalle ungelöft, die den Geruch der Vanille zeigten und unter heifsem Waffer fchmolzen. Die Menge derfelben war jedoch zu gering, um fie genauer unterfuchen zu können. In der Oxydationsflüffigkeit aus welcher ich die nach Vanille riechenden Kryftalle erhalten habe, liefs fich Effigfäure und Aethylaldehyd nachweifen. Die erftere wurde durch das Silberfalz, welches 64,61 % Silber lieferte, identificirt, der Aldehyd war durch den Geruch, fowie durch die Erzeugung eines Silberfpiegels in ammoniakalifcher Höllenfteinlöfung zu erkennen. In dem vorliegenden Falle konnten aber beide Körper aus dem Radikal $C_3 H_5$ entftanden fein.

Wenn das Spaltungsprodukt des Coniferins in der That die von TIEMANN und HAARMANN angenommene Molekulargröfse und Conftitution befitzt, fo ift es gewifs fehr

bemerkenswerth, dafs das Oxydationsmittel den Aldehyd nicht in die entsprechende Säure, ſondern den Aether in Alkohol, reſpective das Phenetol in Phenol überführte. Herr Prof. ERLENMEYER hält es nicht für unmöglich, dafs das von mir beobachtete Vanillin aus dem polymeren Aethyleugenol entſtanden iſt, und wird in dieſem Sinne weitere Verſuche anſtellen.

München, Februar 1875.